

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-096355

(43)Date of publication of application : 03.04.2003

(51)Int.Cl.

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

(21)Application number : 2001-290051

(71)Applicant : RICOH CO LTD

(22)Date of filing : 21.09.2001

(72)Inventor : ARITA HITOSHI
NAGAI KIYOFUMI**(54) INK COMPOSITION, INK-JET RECORDING METHOD AND RECORDING APPARATUS BY USING THIS INK COMPOSITION****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet-printing ink composition which permits the high graceful image quality as that of a laser printer and permits stable setting with no clogging in a nozzle in spite of using a penetration-type ink composition, and to provide an ink jet-recording method.

SOLUTION: The penetration-type high viscous ink composition has a pigment concentration of 6 wt.% or higher and contains a penetrant having a solubility in water at 25° C of from 0.1 wt.% to not more than 4.5 wt.% and also has an ink composition viscosity of 8 cPs or more (25° C).

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-96355

(P2003-96355A)

(43) 公開日 平成15年4月3日 (2003.4.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマート* (参考)
C 0 9 D 11/00		C 0 9 D 11/00	2 C 0 5 6
B 4 1 J 2/01		B 4 1 M 5/00	A 2 H 0 8 6
B 4 1 M 5/00			E 4 J 0 3 9
		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数21 O L (全 19 頁)

(21) 出願番号 特願2001-290051(P2001-290051)

(22) 出願日 平成13年9月21日 (2001.9.21)

(71) 出願人 000006747

株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番6号

(72) 発明者 有田 均

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(72) 発明者 永井 希世文

東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内

(74) 代理人 100074505

弁理士 池浦 敏明

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インク組成物、該インク組成物を用いたインクジェット記録方法および記録装置

(57) 【要約】

【課題】 浸透系インク組成物でありながら、レーザープリンター並の高品位画質が可能で、しかもノズルの目詰まりが無く、安定した印字が可能となるインクジェット用インク組成物、およびインクジェット記録方法を提供する。

【解決手段】 顔料濃度が6wt%以上で、25℃の水において0.1~4.5wt%未満の溶解度を有する浸透剤を含み、インク組成物粘度が8cps (25℃) 以上の浸透系高粘度インク組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 顔料、湿潤剤、25℃の水中において 0.1～4.5 重量%未満の溶解度を有する浸透剤、アニオンまたはノニオン系界面活性剤、水溶性有機溶剤、および水を少なくとも含有し、顔料濃度が 6wt%以上で、かつ組成物粘度が 5cps (25℃) 以上であることを特徴とするインク組成物。

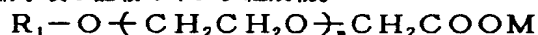
【請求項 2】 組成物粘度が 8～20cps (25℃) であることを特徴とする請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】 顔料濃度が 8～20wt% (25℃) であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインク組成物。

【請求項 4】 表面張力が 40dyne/cm (25℃) 以下であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 5】 顔料が自己分散型顔料であることを特徴とする請求項 1～4 のいずれかに記載のインク組成物。

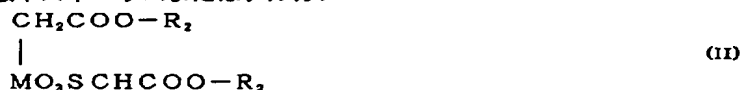
【請求項 6】 自己分散型顔料が表面にカルボキシル基、スルホン基、カルボニル基、およびヒドロキシル基よりなる群から選ばれた少なくとも一種の基を有することを特徴とする請求項 5 記載のインク組成物。



(R₁は炭素数 6～14 の分岐していてもよいアルキル基、m は 3～12 の整数、M はアルカリ金属イオン、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウムまたはアルカノールアミンである。)

【化 1】

【化 2】



(R₂は炭素数 5～16 の分岐していてもよいアルキル基、M はアルカリ金属イオン、第 4 級アンモニウム、第 4 級ホスホニウムまたはアルカノールアミンである。)

【化 3】

【化 4】



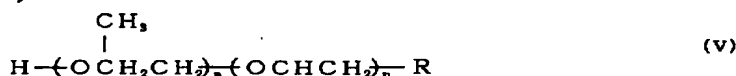
(R は分岐していてもよい 6～14 の炭素鎖、k は 5～20 の整数である。)

【化 5】



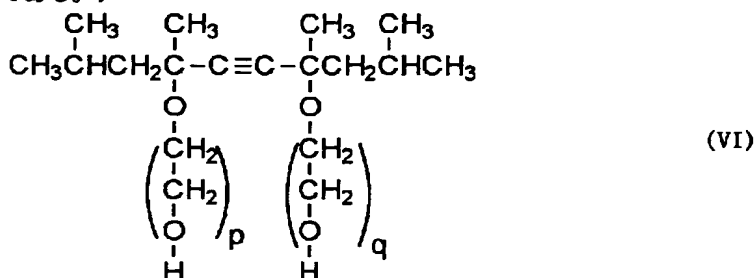
(R は分岐していてもよい炭素数 6～14 の炭素鎖、n は 5～20 の整数である。)

【化 6】



(R は分岐していてもよい炭素数 6～14 の炭素鎖、m、n は 5～20 の整数である。)

【化 7】



【請求項 7】 自己分散型顔料がカーボンブラックであり、該カーボンブラックの表面に、少なくとも 1 種の親水性基がジアゾ化合物処理、酸化処理、次亜塩素酸処理、スルホン化剤処理、またはフミン酸処理により形成されていることを特徴とする請求項 5 記載のインク組成物。

【請求項 8】 顔料の平均粒径が 0.16 μm 以下であることを特徴とする請求項 1～7 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 9】 25℃の水中において 0.1～4.5 重量%未満の溶解度を有する浸透剤が、2-エチル-1,3-ヘキサジオールおよび/または 2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオールであることを特徴とする請求項 1～8 のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項 10】 アニオン系界面活性剤が下記一般式 (I)、(II)、(III)、(IV)、(V) および (VI) の界面活性剤から選ばれた少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1～9 のいずれかに記載のインク組成物ジェット記録用インク組成物。

【化 1】

(p 、 q は0～40の整数である。)

【請求項11】アニオン系界面活性剤が前記一般式(II)と前記一般式(VI)の界面活性剤を併用したものであることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載のインク組成物。



(但し、上記式中 n は5～8の整数を表す。)

【請求項13】湿潤剤がポリオール類、またはラクタム類、または尿素類、または糖類よりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項1～11のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項14】糖類が、マルチトース、ソルビトース、グルコノラクトン、マルトースよりなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項13記載のインク組成物。

【請求項15】インクジェット記録方法に用いることを特徴とする請求項1～14のいずれかに記載のインク組成物。

【請求項16】請求項1～15のいずれか1項に記載のインク組成物を用いたことを特徴とするインクジェット記録方法。

【請求項17】1電気信号により飛翔するインク組成物液滴1個の体積が14～35pL(ピコリットル)、インク組成物液滴の速さが6～20m/sec、周波数が1KHz以上、解像度が300dpi以上の範囲のワンパス印字条件で記録を行うことを特徴とする請求項16記載のインクジェット記録方法。

【請求項18】インクジェット記録方法が、インク組成物に熱エネルギーおよび/または力学的エネルギーを作用させてインク組成物の吐出を行うことを特徴とする請求項16または17記載のインクジェット記録方法。

【請求項19】請求項1～15のいずれかに記載のインク組成物を搭載したことを特徴とするインクジェット記録装置。

【請求項20】請求項1～15のいずれかに記載のインク組成物を用いて記録が行われたことを特徴とする記録物。

【請求項21】請求項16～18のいずれかに記載のインクジェット記録方法を用いて記録が行われたことを特徴とする記録物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インク組成物ジェット記録装置を用いて、特に普通紙複写機用紙(PPC用紙)等に、文字、画像、記号などの情報を記録するインク組成物、ジェット記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】本発明は、インクジェット記録方式は被記録材の種類を問わない点で優れた記録方法として従来

【請求項12】湿潤剤が下記一般式(VII)で表されるものである請求項1～11のいずれかに記載のインク組成物。

【化7】

(VII)

から知られており、記録装置、記録方法、記録材料などについて研究開発が盛んに行われてきている。しかしながら、実際には従来から開発、商品化されてきたインクジェット記録装置においてはインクジェット用紙、インクジェット用トランスペアレンシーフィルムと称されるようなインクジェット記録用に特に開発された専用の被記録材を用いないと、①良好な定着性、②いわゆる「切れ」の良い、文字、画像の周辺部分にボケ、にじみ(以下フェザリングと称する)の生じない記録画像、③光学的濃度(Optical Density: OD)の高い記録画像を得ることが困難であり、普通紙複写機用紙(PPC用紙)、レター用紙、ボンド用紙、葉書、便せん、封筒、レポート用紙等のオフィス、家庭などで一般的に使われているような紙、及び一般に市販されているようなトランスペアレンシーフィルム(OHPフィルム)等の被記録材に従来から知られているようなインクジェット記録装置で記録を行った場合、前記の特性を同時に満足させることはできなかった。

【0003】インクジェット記録用紙を用いれば前記の特性を満足させることは可能であるが、インクジェット記録用紙は一般的に高価であり、かつインクジェット記録用紙は一般的に片面コート紙であるために当然のことながら、コートしていない面に記録を行うと定着性、印字品位が著しく低下するという欠点があり、インクジェット記録装置が一般に普及しない原因の一つとなっていた。

【0004】そこで、前記の①良好な定着性、②印字品位の優れた記録画像、③光学的濃度の高い記録画像、を得るために様々な開発が行われてきている。例えば

(1)特開昭56-57862号公報、特開昭57-102970号公報、特開昭57-102971号公報に示されるようなpH13程度の強アルカリ性インク組成物、(2)常温では固体のワックス状のインク組成物を加熱して熔融状態で吐出させることにより記録を行う方法(特開昭61-159470号公報、特開昭62-48774号公報)、(3)非水溶性の有機溶剤を液媒体として使った油性のインク組成物を用いて記録を行う方法などが開発、商品化されている。

【0005】また、①の良好な定着性を得る目的だけについてみると、(4)特開昭55-29546号公報で示されるような界面活性剤を多量に含むインク組成物、

(5)特開昭56-49771号公報で示されるようなグリセリンとN-メチル-2-ピロリドンと直接染料と

cmc (critical micelle concentration 臨界ミセル濃度) 以下の量の低表面張力の界面活性剤を組み合わせたインク組成物、(6) 特開昭56-57862号公報、特開昭57-102971号公報で示されるようなインク組成物のpHを強アルカリ性にして、更に弗素系の界面活性剤を添加したインク組成物等が知られている。

【0006】しかし、(1)の方法はインク組成物が強アルカリ性で取扱上危険性があり、かつ、ロジン等をサイズ剤として用いた酸性紙には定着性が良好で印字品位も良好な印字が行えるが、近年、日本においても生産量が増加してきたアルキルケテンダイマー、無水ステアリン酸等を用いた中性紙では定着性が大幅に低下し更に印字品位についても若干低下する傾向がみられる。またこの強アルカリ性のインク組成物は紙の内部への浸透力が大きいいためか、裏抜けしやすく、両面記録がきわめて困難であるという欠点もある。

【0007】(2)の方法は、前記の特性①②③を満足させることが可能な優れた方法であるが、印字部分が盛り上がり、印字物を何枚も重ねて放置しておくとも印字が転写したり、紙同士がくっついた状態になってしまうという欠点が知られており、更にはインク組成物を加熱する手段が必要になるので装置が複雑になってしまうという問題もある。(3)の方法は定着性が特に優れている方法であるが、インク組成物に含まれている有機溶剤の臭気、安全性に対する配慮が必要なため、缶の底、箱の外側等に製造ロット番号を印字するような工業的な用途にしか使われておらずオフィス、一般家庭で使うような状況にはなっていない。

【0008】(4)のインク組成物を使う方法は特開昭55-80477号公報及び、特開昭56-49771号公報で明らかにされているように印字品質に問題があり優れた方法であるとはいえない。

【0009】(5)のインク組成物を使う方法はその実施例でも明らかにされているように印字後のインク組成物の乾燥速度(本発明でいうところの「定着性」が8~15秒程度であり、従来知られていたインク組成物に比べれば確かに定着性が優れているといえるが、記録装置を使う立場に立ってみると8~15秒という時間は長く感じられるものであり、用紙によっては記録装置からでてきた印字物をすぐに手に取ると手がインク組成物で汚れることもあり、また用紙によってはフェザリングが顕著となることもあるので、なお一層の改善が望まれるものである。

【0010】(6)のインク組成物については定着時間を5秒以下にすることもできる。定着性についてはきわめて優れたインク組成物であることは本発明者らも確認したものであるが、前記(1)の方法について説明したところで明らかにしたように、安全性、中性紙上での定着性・印字品位、裏抜け性に問題があり、好ましいもの

ではない。

【0011】加えて、一般的には、オフィス、一般家庭用としての用途を考え、臭気、安全性、インク組成物の取扱性などを考慮すると水性インク組成物を用いることが望ましいのであるが、水性インク組成物を用いる場合、一般的に被記録材に指紋等の汚れがついていたりするとその部分だけフェザリングが発生しやすくなる傾向があり、また紙によっては紙の表と裏では印字品位が著しく変わる場合もあるので、被記録材をインク組成物ジェット記録装置にセットする場合に被記録材の取扱に細心の注意が必要であるという問題もあった。

【0012】更に、従来からよく知られているような、水溶性染料を1~5重量%、グリコール類の様な水溶性有機溶剤を20~50重量%含有し、表面張力が40~55 dyne/cm程度であるような水性のインク組成物を用いたマルチノズルのインク組成物ジェット記録装置においては、ノズルから水などが蒸発することにより、印字を行わない(印字に使わない)ノズルが印字途中においてさえ目詰まりすることがあり、例えば「一」を繰り返し120秒程度印字させた後、「1」を印字させると「一」を印字する際に使用したノズルは正常に吐出するが、そのほかのノズルは不吐出になってしまい、正しく「1」が印字できないというような問題を生じることもあった。

【0013】また、印字後しばらく(例えば土日休みを想定して2昼夜程度)、記録装置を放置しておくとも、ノズルからの水分の蒸発に基づくインク組成物の粘度上昇によって起こると思われる不吐出現象はよく観察され、記録装置を使い始めるたびに不吐出現象を解決するための操作をする必要が生じるのでインク組成物ジェット記録装置は使いにくいといわれることもよくあった。

【0014】この様なトラブルはインク組成物を飛翔させるのに使うエネルギーが比較的小さい記録装置を使う場合に比較的多く見受けられ、ピエゾ素子を使ったインク組成物ジェット記録装置に比べて、バブルジェット記録装置の方が吐出エネルギーが小さいためか、特にバブルジェット記録装置でよくみられるものであり、さまざまな改善策が考案されている。

【0015】上記のようなトラブルを防止するためには記録装置にキャップ、ポンプなどの様々な回復装置を組み込む必要があり、インク組成物ジェット記録装置を複雑で、高価なものにする原因の一つとなっている。

【0016】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明の目的は、(i)被記録面を選択せず(紙、フィルムなどの表面物性、材質、裏表の影響を受けにくく)、(ii)濃度(OD)が高く、(iii)印字品位がよく、フェザリングの少ない記録が可能であり、(iv)定着性がきわめて良好であり、更には、(v)特に複雑な回復装置を使うことなく、信頼性および安全性が高く、いつでも直ちに正

常な印字が行える、従来にない優れたインク組成物、特にインクジェット用インク組成物、および該インク組成物を使用した記録方法、を提供することにある。更には、本発明の他の目的は、複雑な漢字、斜線部や曲線部の滑らかで自然な再現記録が可能で、かつ耐水性のよい記録画像を得ることが可能なインクジェット記録方法を提供することにある。

【0017】

【課題を解決するための手段】本発明は、前記課題を解決するため、以下のインク組成物、および該インク組成物を使用したインクジェット記録方法を提供することにある。本発明は、顔料、湿潤剤、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の溶解度を有する浸透剤、アニオンまたはノニオン系界面活性剤、水溶性有機溶剤、水を少なくとも含んでなる、顔料濃度が6wt%以上好ましくは8wt%以上、さらに好ましくは8～20wt%で、かつインク組成物粘度が5cps(25℃)以上、好ましくは8cps～20cps(25℃)であることを特徴とするインク組成物を提供することにより、前記課題を解決することができた。

【0018】従来のインクジェットプリンターに用いられてきた3cps(25℃)程度の低粘度インク組成物ではインク組成物中の水分が約70%であるが、前記のように顔料濃度を高めることにより、例えば7cps(25℃)程度の高粘度インク組成物では約50%以下になり、インク滴が紙面上に着弾するときの水分蒸発率が1.5～2.0倍も高くなり、顔料が紙面上で凝集し易くなり画像濃度(OD)が向上し、印字品位が格段に向上し、共に滲み(フェザリング)も少なくなる。ただし、20wt%を超えると顔料固形分による目詰まりが発生し易くなり、画像濃度はこれ以上高くはならないため20wt%以上の添加量は必要ない。

【0019】さらに、本発明のインク組成物は、25℃における表面張力が40dyne/cm以下、好ましくは25～35dyne/cmの低表面張力のものが好ましい。インク組成物の表面張力を40dyn/cm以下になるように調整すればほとんどの被記録材に対しても速やかな定着が可能であり、この定着性では耐マーカ性も問題が無いレベルになることを見いだした。本発明のインク組成物においては、その表面張力を40dyn/cm以下にすることで、インク組成物のヘッド部材への濡れが良くなり5cps(25℃)以上の高粘度インク組成物でも周波数応答性が向上し、吐出安定性が格段に向上することができた。本発明のインク組成物の前記低表面張力化は、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の溶解度を有する浸透剤とアニオンまたはノニオン系界面活性剤を用いることにより達成出来る。

【0020】本発明の他の特徴は、前記水性インク組成物を次の印字条件において用いることにある。即ち、1電気信号により飛翔するインク組成物液滴1個の体積が

(Mj)14～35pl(ピコリットル)、液滴の速さ(Vj)が6～20m/sec、周波数が1KHz以上、解像度が300dpi以上の範囲でワンパス印字条件で記録を行うことを特徴とするインクジェット記録方法である。本発明のインク組成物をMjが14～35pl、Vjが6～20m/sec、周波数が1KHz以上、解像度が300dpi以上、ワンパス印字条件でインクジェット記録することにより、普通紙にレーザープリンター並の高品位画質を可能とすることが出来た。

【0021】

【発明の実施の態様】以下、本発明を実施の態様に基づき、さらに具体的に説明する。本発明のインク組成物は、たとえば以下の(1)～(10)に示すような各成分で構成される。すなわち、印字するための着色材として顔料と、それを溶解、分散させるための溶剤とを必須成分とし、更に添加剤として、湿潤剤、界面活性剤、エマルジョン、防腐剤、pH調製剤が挙げられる。

(1) 顔料(好ましくは自己分散型顔料)

(2) 湿潤剤1

(3) 湿潤剤2

(4) 水溶性有機溶剤

(5) アニオンまたはノニオン系界面活性剤

(6) 25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の溶解度を有する浸透剤

(7) エマルジョン

(8) 防腐剤

(9) pH調製剤

(10) 純水

湿潤剤は1種類のみでもかまわないが、好ましくは2種類が組み合わせられ混合される。湿潤剤1と2を混合するのは各々の湿潤剤の特徴を活かすためと、粘度調製が出来るためである。前記湿潤剤1とは高保湿性、高粘度のような特性を有するものであり、また、湿潤剤2とは低保湿性、低粘度のような特性を有するものである。以下、前記各インク組成物の構成要素について説明する。

【0022】(顔料)顔料に関しては、特にその種類を限定することなく、無機顔料、有機顔料を使用することができるが、分散剤の助けなしに水中に分散するような特性を有する自己分散型顔料を用いるのが、カーボンブラックの濃度を上げてインク組成物の粘度は大きく変化することはなく、高濃度のカーボンブラックをインク組成物中に安定的に存在させることができることや、一度水分を乾固させた後再び水を加えても粒度分布がもとの状態に戻る再溶解性(再分散性)が優れている点から好ましい。

【0023】自己分散型顔料とは、分散剤無しに水に分散および/または溶解が可能なものであり、かつ、その親水性官能基量/比表面積の値が5～30μmol/m²の範囲のものである。

【0024】本発明における表面改質カーボンブラック

は、カーボンブラックに親水性官能基を大量に導入することによってカーボンブラック表面を改質し、それによって、カーボンブラック自身に親水性を保持させたものである。このため、表面改質されたカーボンブラックは、あたかも水溶性染料が水に単分子で溶解するように、該カーボンブラックが分散可能な粒子径（好ましくは最小粒子径）となって分散剤の助けなしに水中に分散すると考えられる。このような表面改質カーボンブラックは、通常自己分散型カーボンブラックと言われるが、本発明においては、このようなカーボンブラックを使用する。

【0025】本発明による水性顔料分散液を用いることによって、分散剤なしにインク組成物を調製することができる。その結果、カーボンブラックの濃度を上げてインク組成物の粘度は大きく変化することなく、高濃度のカーボンブラックをインク組成物中に安定的に存在させることができる。よって、高濃度の印刷画像が実現できる。さらに、本発明による水性顔料分散液は、特定の親水性官能基量／比表面積の値を有する、特定の表面改質がなされたカーボンブラックを用いることで、本発明による要件を満足しないカーボンブラックと比較して、顕著な画像品質の改善を図ることができるとの利点を有する。

【0026】本発明において、表面改質カーボンブラックとは、カルボキシル基、カルボニル基、ヒドロキシル基、スルホン基、燐酸基、および第四級アンモニウム塩等の親水性官能基およびその塩が、直接またはアルキル基、アルキルエーテル基、もしくはアリアル基などを介して、顔料であるカーボンブラックの表面に結合しているものを意味する。

【0027】本発明において、「分散剤なしに水に分散および／または溶解」とは、顔料（カーボンブラック）が分散剤を用いることなく水中に分散可能な粒子径（好ましくは最小の粒子径）で安定的に存在している状態を意味する。分散可能な粒子径とは、分散時間を増してもそれ以上粒子が小さくならない粒子径をいう。

【0028】本発明による水性顔料分散液に含まれる表面改質カーボンブラックは、親水性官能基量（ $\mu\text{mol/g}$ ）をカーボンブラックの比表面積（ m^2/g ）で除した値、すなわち親水性官能基量／比表面積の値が、 $5 \sim 30 \mu\text{mol/m}^2$ の範囲であり、好ましくは、 $7.5 \sim 15 \mu\text{mol/m}^2$ の範囲である。また、前記水性顔料分散液を筆記用またはインクジェット記録用の水性インクにする場合には、前記の値は $7.5 \sim 15 \mu\text{mol/m}^2$ の範囲であることが特に好ましい。この範囲の値を有する表面改質カーボンブラックを含んでなる水性顔料分散液を用いたインク組成物は、より高い印字濃度と良好な分散安定性および保存安定性とを達成することができる。

【0029】ここで、親水性官能基量とは、カルボキシ

ル基、カルボニル基、ヒドロキシル基などの親水性官能基の量を定量したものであり、一般的にカーボンブラックの揮発分を測定する真空熱分解ガス法によって求めることができる。なお、前記真空熱分解ガス法とは、日本化学会誌第88巻3号（1967年）第69～74頁に記載の方法である。

【0030】無機顔料としては、酸化チタン及び酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。

【0031】また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。

【0032】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料のうち、水と親和性の良いものが好ましく用いられ、分散剤により水中に分散されたものである。また、顔料の粒径は、好ましくは $0.05 \sim 10 \mu\text{m}$ 、さらに好ましくは $1 \mu\text{m}$ 以下である。

【0033】本発明において好ましく用いられる顔料の具体例としては、以下のものが挙げられる。

【0034】黒色用としては、ファーネスブラック、ランプブラック、アセチレンブラック、チャンネルブラック等のカーボンブラック（C. I. ピグメントブラック7）類、または銅、鉄（C. I. ピグメントブラック11）、酸化チタン等の金属類、アニリンブラック（C. I. ピグメントブラック1）等の有機顔料があげられる。

【0035】カラー用としては、C. I. ピグメントイエロー1（ファストイエローG）、3、12（ジスアゾイエローAAA）、13、14、17、24、34、35、37、42（黄色酸化鉄）、53、55、81、83（ジスアゾイエローHR）、95、97、98、100、101、104、408、109、110、117、120、138、153、C. I. ピグメントオレンジ5、13、16、17、36、43、51、C. I. ピグメントレッド1、2、3、5、17、22（ブリリアントファーストスカレット）、23、31、38、48：2（パーマネントレッド2B（Ba））、48：2（パーマネントレッド2B（Ca））、48：3（パーマネントレッド2B（Sr））、48：4（パーマネントレッド2B（Mn））、49：1、52：2、53：1、57：1（ブリリアントカーミン6B）、60：1、63：1、63：2、64：1、81（ローダミン6Gレーキ）、83、88、101（べんがら）、

104、105、106、108（カドミウムレッド）、112、114、122（キナクリドンマゼンタ）、123、146、149、166、168、170、172、177、178、179、185、190、193、209、219、C. I. ピグメントバイオレット1（ローダミンレーキ）、3、5：1、16、19、23、38、C. I. ピグメントブルー1、2、15（フタロシアニンブルーR）、15：1、15：2、15：3（フタロシアニンブルーE）、16、17：1、56、60、63、C. I. ピグメントグリーン1、4、7、8、10、17、18、36等がある。

【0036】本発明において好ましく用いられるその他の顔料としては、顔料（例えばカーボン）の表面を樹脂等で処理し、水中に分散可能としたグラフト顔料や、顔料（例えばカーボン）の表面にスルホン基やカルボキシル基等の官能基を付加し水中に分散可能とした加工顔料等が使用できる。また、顔料をマイクロカプセルに包含させ、該顔料を水中に分散可能なものとしたものであっても良い。

【0037】（顔料の表面処理）黒としてはカーボンブラックとしては、ファーネス法、チャネル法で製造されたカーボンブラックで、1次粒子が15nmから40nm、BET吸着法による比表面積が50～300m²/g、DBP吸油量が40～150ml/100g、揮発分が0.5～10%、pH2～9を有するものが使用され、特にpH6以下の酸性カーボンブラックが高温度で好ましい。また次亜塩素酸処理したカーボンブラックやスルホン化剤処理したカーボンブラック、ジアゾニウム化合物にて処理してスルホン酸、カルボン酸等のアニオン性解離基を導入したカーボンブラックがさらに好ましい。

【0038】イエロー顔料としてはベンチジン骨格を含まないC. I. ピグメントイエロー74、128、138が好ましい。マゼンタ顔料としてはキナクリドン系のC. I. ピグメントレッド122、209が好ましい。シアンはフタロシアニン化合物であるC. I. ピグメントブルー15：3やアルミ配位フタロシアニン、無金属フタロシアニンが好ましい。

【0039】これらカラー有機顔料も表面処理によりスルホン酸基、カルボン酸基が導入された顔料はさらに分散安定性が優れ、分散剤なしに分散安定性が得られるものは自己分散顔料として好適に用いることができる。また表面をカプセル化した顔料やポリマーをグラフトした顔料等も分散安定性に優れ信頼性の高いインク組成物とすることができる。

【0040】（分散液）本発明の好ましい態様によれば、ブラックインク組成物用の顔料は、従来公知の顔料分散液を調製するのに用いられる公知の分散液を使用して、顔料を水性媒体中に分散させて得られる顔料分散液としてインク組成物に添加されるのが好ましい。

【0041】分散液の分散剤としては、例えば以下のものが挙げられる。ポリアクリル酸、ポリメタクリル酸、アクリル酸-アクリロニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-アクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体-アクリル酸アルキルエステル共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体等。

【0042】本発明の好ましい態様によれば、これらの高分子分散剤は重量平均分子量が3,000～50,000であるのが好ましく、より好ましくは5,000～30,000、最も好ましくは7,000～15,000である。分散剤の添加量は、顔料を安定に分散させ、本発明の他の効果を失わせない範囲で適宜添加されて良く、その添加量は、顔料と分散剤の比が1：0.06～1：3の範囲が好ましく、より好ましくは1：0.125～1：3の範囲である。

【0043】（湿潤剤）湿潤剤は、主にインクが空気と接するノズルやノズルプレートでのインク乾燥防止等の目的で加えられる。湿潤剤は1種類のみでもよく、多くはグリセリンが用いられる。しかし、2種類の湿潤剤を組み合わせることで、グリセリンのみではない特性を出すことができる。このため、湿潤剤1と湿潤剤2では、湿潤剤1は多くの複合グリセリンであり、湿潤剤2はグリセリン以外の湿潤剤である。グリセリンは保湿効果の点で最もすぐれているが、粘度が高くあまり多く添加することができない。また、添加量に伴って画像・文字などの滲みが大きくなる。そこで他の湿潤剤で保湿効果はグリセリンよりも劣るが粘度の低いもの、グリセリンよりも文字滲みのないもの（湿潤剤）を混合することで、両者のバランスをとり、インクとしての最適化を図ることができる。

【0044】グリセリン以外の湿潤剤の具体例としては、例えば以下のものが挙げられる。エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、ヘキシレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、グリセロール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,3-ブタントリオール、ペトリオール等の多価

アルコール類。

【0045】中でも、1, 3-ブタンジオールとグリセリンの組合せ、1, 6-ヘキサジオールとグリセリンの組合せ、トリメチロールエタンとグリセリンの組合せからなる混合湿潤剤が好ましい。また1, 3-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールエタンのうちの少なくとも2種類以上とグリセリンとの混合湿潤剤も好ましい。

【0046】(水溶性有機溶剤) 本発明のインク組成物は水を液媒体として使用するものであるが、インク組成物を所望の物性にするため、インク組成物の乾燥を防止するために、分散安定性・溶解安定性を向上するため、更には浸透性改良・定着性改良等の目的で、例えば下記の水溶性有機溶剤が使用される。これら水溶性有機溶剤は複数混合して使用してもよい。

【0047】(1) 水溶性有機溶剤の具体的としては、例えば下記(1)～(6)のものが挙げられる。エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、テトラエチレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノエチルエーテル等の多価アルコールアルキルエーテル類；

【0048】(2) エチレングリコールモノフェニルエーテル、エチレングリコールモノベンジルエーテル等の多価アルコールアリールエーテル類；2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドン、N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン、1, 3-ジメチルイミダゾリジン、 ϵ -カプロラクタム、 γ -ブチロラクトン等の含窒素複素環化合物；

【0049】(3) ホルムアミド、N-メチルホルムアミド、N, N-ジメチルホルムアミド等のアミド類；

【0050】(4) モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、モノエチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン等のアミン類；

【0051】(5) ジメチルスルホキシド、スルホラン、チオジエタノール等の含硫黄化合物類；

【0052】(6) その他、プロピレンカーボネート、炭酸エチレン等である。

【0053】これら有機溶剤の中でも、特にジエチレングリコール、チオジエタノール、ポリエチレングリコール200～600、トリエチレングリコール、グリセロール、1, 2, 6-ヘキサントリオール、1, 2, 4-ブタントリオール、ペトリオール、1, 5-ペンタンジオール、2-ピロリドン、N-メチル-2-ピロリドンが好ましい。これらは溶解性と水分蒸発による噴射特性不良の防止に対して優れた効果が得られる。また、水溶性有機溶剤がすくなくとも1種類にピロリドン誘導体、特に、2-ピロリドンを使用すると画像品質が向上す

る。

【0054】本発明の湿潤剤、例えば1, 3-ブタンジオール(1, 6-ヘキサジオール、トリメチロールエタン)とグリセリンを混合したものは、従来用いられてきたエチレングリコール(ジエチレングリコール)とグリセリンを混合した低粘度の湿潤剤よりも、高粘度であり、高顔料濃度と相まって高粘度のインク組成物を達成出来る。

【0055】その他の湿潤剤としては、糖を含有してするのが好ましい。糖類は水酸基が多いため水分子と結合し保湿性を保つ効果が高いと考えられるが、通常糖類だけの保湿効果は不十分でありグリセリンとの組み合わせが良好である。糖類は保湿作用のみではなく、元が固体であるためのインクの定着性向上にも寄与するものである。糖類の例としては、単糖類、二糖類、オリゴ糖類(三糖類および四糖類を含む)および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオースなどがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。

【0056】また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖(例えば、糖アルコール(一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ (ここで $n=2\sim5$ の整数を表す)で表される。)、酸化糖(例えば、アルドン酸、ウロン酸など)、アミノ酸、チオ酸などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

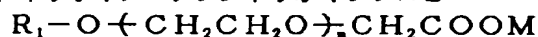
【0057】これら糖類の含有量は、インク組成物の0. 1～40重量%、好ましくは0. 5～30重量%の範囲が適当である。

【0058】(界面活性剤) 本発明では界面活性剤を使用することで記録紙への濡れ性を改善することができる。界面活性剤は、界面活性剤の種類は特に限定されないが、例えば以下のものが挙げられる。

【0059】アニオン性界面活性剤としては、例えばポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ドデシルベンゼンスルホン酸塩、ラウリル酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートの塩などが挙げられる。

【0060】非イオン性界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルエステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなどが挙げられる。前記界面活性剤は、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0061】好ましい界面活性剤としては、下式(1)～(6)で表されるポリオキシエチレンアルキルエーテル酢酸塩、ジアルキルスルホ琥珀酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピ



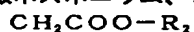
(I)

(R₁は炭素数6～14の分岐していてもよいアルキル基、mは3～12の整数、Mはアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウム、またはアルカ

レンブロック共重合体、アセチレングリコール系界面活性剤等が挙げられる。

【0062】

【化8】

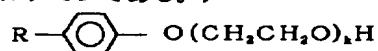


(II)

(R₂は炭素数5～16の分岐したアルキル基、Mはアルカリ金属イオン、第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムまたはアルカノールアミンである。)

【0064】

【化10】

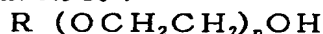


(III)

(Rは分岐していてもよい炭素数6～14の炭素鎖、kは5～20の整数である。)

【0065】

【化11】

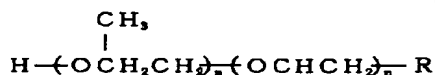


(IV)

(Rは分岐してもよい炭素数6～14の炭素鎖、nは5～20の整数である。)

【0066】

【化12】

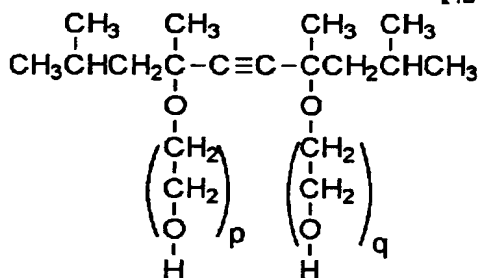


(v)

(Rは炭素数6～14の炭素鎖、m、nは5～20の整数である。)

【0067】

【化13】



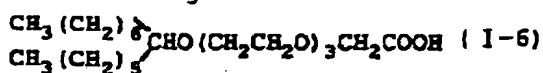
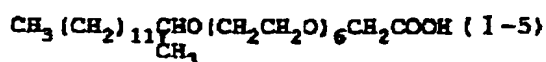
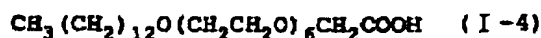
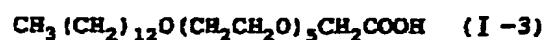
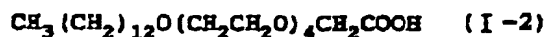
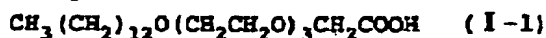
(VI)

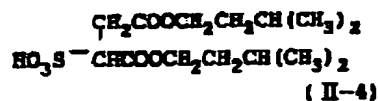
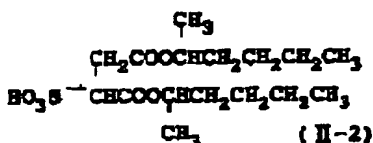
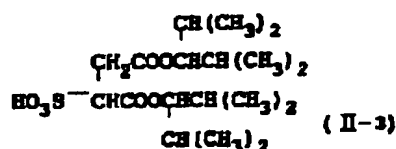
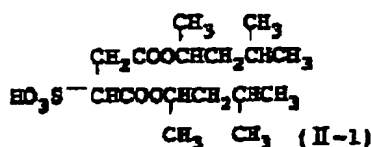
(p、qは0～40の整数である。)

【化15】

【0068】次に本発明に用いる界面活性剤(I)、(II)を具体的に遊離酸型で示す。

【化14】





【0069】前記(Ⅰ)～(Ⅵ)の界面活性剤の添加量は、0.05～10重量%の間でプリンターシステムにより要求されるインク組成物特性に対し所望の浸透性をあたえることが可能である。ここで0.05%以下ではいずれの場合も2色重ね部の境界でのにじみが発生し、10重量%以上添加する場合は化合物自体が低温で析出しやすことがあり信頼性が悪くなる。

【0070】特にアニオン系界面活性剤としては、特に前式(Ⅰ)および/または(Ⅱ)の界面活性剤を用いることで普通紙特性も改善されさらに着色剤の溶解・分散安定性が選られる。

【0071】また、非イオン系の界面活性剤としてポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルである一般式(Ⅲ)とアセチレングリコール系界面活性剤である一般式(Ⅵ)の界面活性剤を併用することによりさらに相乗効果として浸透性があげられ、これにより色境界ににじみが低減されまた文字ににじみも少ないインク組成物が得られる。

【0072】さらに本発明の界面活性剤の対イオンとしてリチウムイオン、及び下記一般式で示される第4級アンモニウム、第4級ホスホニウムを用いることにより界面活性剤が優れた溶解安定性を示す。

【0073】本発明における表面張力は紙への浸透性を示す指標であり、特に表面形成されて1秒以下の短い時間での動的表面張力を示し、飽和時間で測定される静的表面張力とは異なる。測定法としては特開昭63-31237号公報等に記載の従来公知の方法で1秒以下の動的な表面張力を測定できる方法であればいずれも使用できるが本発明ではWilhelmy式の吊り板式表面張力計を用いて測定した。本発明のインク組成物の表面張力の値は、40mJ/m²以下、より好ましくは35mJ/m²以下とすると優れた定着性と乾燥性が得られる。

【0074】(浸透剤)本発明に用いる25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の溶解度を有する浸透剤は、好ましくは、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する部分的に水溶性のポリオールおよび/またはグリコールエーテルを記録用インク組成物全重量に対して0.1～10.0重量%添加することによって、該インク組成物の熱素子への濡れ性

が改良され、少量の添加量でも吐出安定性および周波数安定性が得られる。

【0075】25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する浸透剤は溶解度が低い代わりに浸透性が非常に高いという長所がある。従って、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の間の溶解度を有する浸透剤と他の溶剤との組み合わせや他の界面活性剤との組み合わせで非常に高浸透性のインク組成物を作成することが可能となる。

【0076】25℃の水中において0.1～4.5wt%未満の溶解度を有する浸透剤の具体例としては、例えば以下のものが高浸透性であるので、好ましい。

2-エチル-1, 3-ヘキサジオール

2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール

3, 6-ジメチル-4-オクチン-3, 6-ジオール

2, 5-ジメチル-3-ヘキシン-2, 5-ジオール

2, 5-ジメチルヘキサン-2, 5-ジオール

3, 5-ジメチル-1-ヘキシン-3-オール

2, 4-ジエチル-1, 5-ペンタジオール

2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパジオール

【0077】これら幾つかの浸透剤の中でも、2-エチル-1, 3-ヘキサジオールおよび2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオールは最も好ましいものである。すなわち、25℃の水中において0.1～4.5重量%未満の油性化合物は色材を紙の横方向(紙の断面方向から見て)に浸透させる働きがある。ところが、これと一緒に加えられるアニオン系またはノニオン系界面活性剤は色材を紙の縦方向に浸透させる働きがあるため、この両者を配合することによって、油性部分を界面活性剤が取り巻くミセル・活性錯合体を形成し、色材を紙にバランスよく浸透させることができる。

【0078】(樹脂エマルジョン)本発明の記録用インク組成物には樹脂エマルジョンが添加されているのが好ましい。樹脂エマルジョンとは、連続相が水であり、分散相が次の様な樹脂成分であるエマルジョンを意味する。分散相の樹脂成分としてはアクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、スチレン-ブタジエン系樹脂、塩化ビニル系樹脂、アクリル-スチレン系樹脂、ブタジエン系樹脂、スチレン系樹脂などがあげられる。本発明の好ましい態様によれば、この樹脂は親水性部分と疎水性部分と

を併せ持つ重合体であるのが好ましい。また、これらの樹脂成分の粒子径はエマルジョンを形成する限り特に限定されないが、150nm程度以下が好ましく、より好ましくは5~100nm程度である。

【0079】これらの樹脂エマルジョンは、樹脂粒子を、場合によって界面活性剤とともに水に混合することによって得ることができる。例えば、アクリル系樹脂またはスチレン-アクリル系樹脂のエマルジョンは、これら樹脂と、界面活性剤とを水に混合することによって得ることができる。樹脂成分と界面活性剤との混合の割合は、通常10:1~5:1程度とするのが好ましい。界面活性剤の使用量が前記範囲に満たない場合、エマルジョンとなりにくく、また前記範囲を超える場合、インク組成物の耐水性が低下したり、浸透性が悪化する傾向があるので好ましくない。

【0080】前記エマルジョンの分散相成分としての樹脂と水との割合は、樹脂100重量部に対して水60~400重量部、好ましくは100~200の範囲が適当である。

【0081】市販の樹脂エマルジョンとしては、マイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ペイント社製）、ボンコート4001（アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業社製）、ボンコート5454（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、大日本インキ化学工業社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系樹脂エマルジョン、日本ゼオン社製）、サイピノールSK-200（アクリル系樹脂エマルジョン、サイデン化学社製）などがあげられる。

【0082】本発明に使用するインク組成物は、樹脂エマルジョンを、その樹脂成分がインク組成物の0.1~40重量%となるよう含有するのが好ましく、より好ましくは1~25重量%の範囲である。樹脂エマルジョンは、増粘・凝集する性質を持ち、着色成分の浸透を抑制し、さらに記録材への定着を促進する効果を有する。また、樹脂エマルジョンの種類によっては記録材上で皮膜を形成し、印刷物の耐擦性をも向上させる効果を有する。

【0083】本発明のインク組成物には上記着色剤、溶媒、界面活性剤の他に従来より知られている添加剤を加えることができる。

【0084】例えば、防腐防霉剤としてはデヒドロ酢酸ナトリウム、ソルビン酸ナトリウム、2-ピリジンチオール-1-オキシサイドナトリウム、安息香酸ナトリウム、ペンタクロロフェノールナトリウム等が本発明に使用できる。

【0085】pH調整剤としては、調合されるインク組成物に悪影響をおよぼさずにpHを7以上に調整できるものであれば、任意の物質を使用することができる。

【0086】その例として、ジエタノールアミン、トリ

エタノールアミン等のアミン、水酸化リチウム、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム等のアルカリ金属元素の水酸化物、水酸化アンモニウム、第4級アンモニウム水酸化物、第4級ホスホニウム水酸化物、炭酸リチウム、炭酸ナトリウム、炭酸カリウム等のアルカリ金属の炭酸塩等が挙げられる。

【0087】キレート試薬としては、例えば、エチレンジアミン四酢酸ナトリウム、ニトリロ三酢酸ナトリウム、ヒドロキシエチルエチレンジアミン三酢酸ナトリウム、ジエチレントリアミン五酢酸ナトリウム、ウラムニ二酢酸ナトリウム等がある。

【0088】防錆剤としては、例えば、酸性亜硫酸塩、チオ硫酸ナトリウム、チオジグリコール酸アンモン、ジイソプロピルアンモニウムニトライト、四硝酸ペンタエリスリトール、ジシクロヘキシルアンモニウムニトライト等がある。

【0089】その他、目的に応じて水溶性紫外線吸収剤、水溶性赤外線吸収剤等を添加することができる。

【0090】

【実施例】以下、本発明の実施例、参考例および比較例を示す。なお、参考例に記載の各成分の量(%)は重量基準である。また、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0091】（参考例1）

次亜塩素酸処理したカーボンブラック1：市販のpH2.5の酸性カーボンブラック（キャボット社製 商品名モナーク1300）300gを水1000ミリリットルに良く混合した後に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）450gを滴下して、100~105℃で8時間攪拌した。この液に更に次亜塩素酸ソーダ（有効塩素濃度12%）100gを加え、横型分散機で3時間分散した。得られたスラリーを水で10倍に希釈し、水酸化リチウムにてpHを調整し、電導度0.2mS/cmまで限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。遠心処理により粗大粒子を除き、さらに1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック分散液1とした。マイクロトラックUPAで測定した平均粒子径(D50%)は95nmであった。

【0092】（参考例2）

スルホン化剤処理したカーボンブラック2：市販のカーボンブラック顔料（デグサ社製「プリンテックス#85」）150gをスルホラン400ml中に良く混合し、ビーズミルで微分散後、アミド硫酸15gを添加して140~150℃で10時間攪拌した。得られたスラリーをイオン交換水1000ml中に投入し、12000rpmで遠心分離機により表面処理カーボンブラックウエットケーキを得る。このカーボンブラックウエットケーキを2000mlのイオン交換水中に再分散し、水酸化リチウムにてpHを調整し、限外濾過膜により脱塩

濃縮し顔料濃度10重量%のカーボンブラック分散液とした。このものを1ミクロンのナイロンフィルターで濾過しカーボンブラック液2とした。平均粒子径は80nmであった。

【0093】(参考例3)

ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液3：表面積が230m²/gでDBP吸油量が70ml/100gのカーボンブラック100gと、p-アミノ-N-安息香酸34gとを水750gに混合分散し、これに硝酸16gを滴下して70℃で攪拌した。5分後、50gの水に11gの亜硝酸ナトリウムを溶かした溶液を加え、更に1時間攪拌した。得られたスラリーを10倍に希釈し遠心処理し粗大粒子を除き、pHをジエタノールアミンにて調整しpH8~9とし、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。このものをポリプロピレンの0.5μmフィルターにてカーボンブラック分散液3とした。平均粒子径は99nmであった。

【0094】(参考例4)

ジアゾ化合物処理したカーボンブラック分散液4：2リットルの水と43gのスルファニル酸を含む約75℃の溶液を、攪拌しながら、230m²/gの表面積と70ml/100gのDBPAを有する202gのカーボンブラックに添加した。この混合物を攪拌しながら室温まで冷やし、26.2gの濃硝酸を添加した。水中の亜硝酸ナトリウムの20.5gの溶液を添加した。4-スルホベンゼンジアゾニウム水酸化物内部塩を作製し、これをカーボンブラックと反応させた。発生した泡立ちが停止するまで分散系を攪拌した。得られたスラリーを希釈し、水酸化リチウムにてpHを調整しpH8~9として粗大粒子を遠心処理にて除き、引き続いて限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のカーボンブラック分散液とした。このものをポリプロピレンの1μmフィルタ

カーボンブラック分散液1	8.0wt%
トリエチレングリコール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(1-1)の活性剤	2.0wt%
2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV(防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0098】(実施例2) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にして

カーボン分散液2	10.0wt%
プロピレングリコール	30.0wt%
グリセロール	10.0wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
具体例(1-2)の活性剤	2.0wt%
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール	2.0wt%

にて濾過しカーボンブラック分散液4とした。平均粒子径は95nmであった。

【0095】(参考例5)

表面化学処理したカラー顔料分散液：イエロー顔料としてC. I. ピグメントイエロー128を低温プラズマ処理しカルボン酸基を導入した顔料を作製した。これをイオン交換水に分散したものを、限外濾過膜にて脱塩濃縮し顔料濃度15%のイエロー顔料分散液1とした。平均粒子径70nmであった(イエロー分散液1)。同様にマゼンタ顔料としてC. I. ピグメントマゼンタ122を用いて顔料濃度15%のマゼンタ顔料分散液1を作製した。平均粒子60nmであった(マゼンタ分散液1)。同様にシアン顔料としてC. I. ピグメントシアン15:3を用いて顔料濃度15%のシアン顔料分散液1を作製した。平均粒子径80nmであったシアン分散液1)。

【0096】なお、このインク組成物のpHを6以上にすることによりインク組成物の保存安定性が得られ、また、オフィスで使用されているコピー用紙や用箋等はpHが5~6のものが多く、これらの記録紙にインク組成物を9~60μmの微細な吐出口より吐出し重量が3ng~50ngの液滴として5~20m/sで飛翔させ、単色での付着量を1.5g/m²から30g/m²としてJIS P-8122試験法によるステキヒトサイズ度が3秒以上の所謂普通紙に記録することにより高画質、高解像の記録画像を形成する記録方式を提供することができる。ただし、pHが9以上では保存時に(II)の活性剤では分解による物性変化が起こりやすいため(II)を用いる場合はpHを6~9とすることが好ましい。

【0097】(実施例1) 下記処方のインク組成物を作成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶液にて調整した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行いインク組成物を得た。

インク組成物を調製した。

10.0wt%
30.0wt%
10.0wt%
2.0wt%
2.0wt%
2.0wt%

エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0099】(実施例3) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にしてインク組成物を調製した。

カーボン分散液3	12.0wt%
ジプロピレングリコール	20.0wt%
グリセロール	10.0wt%
N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(1-3)の活性剤	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0100】(実施例4) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

カーボン分散液4	10.0wt%
1, 3-ブタンジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(1-4)の活性剤	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0101】(実施例5) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

エマルジョン被覆型カーボンブラック分散液(花王社製)	9.0wt%
2, 3-ブタンジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
N-メチル-2-ピロリドン	3.0wt%
具体例(1-5)の活性剤	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0102】(実施例6) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

自己分散型カーボンブラック分散液(東洋インキ社製)	10.0wt%
1, 4-ブタンジオール	15.0wt%
グリセロール	15.0wt%
N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(1-6)の活性剤	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0103】(実施例7) 下記組成物を用いる以外は実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

カルボキシル基付加型カーボンブラック(キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク組成物社製)	13.0wt%
--	---------

1, 3-プロパンジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(II-1)の活性剤	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0104】(実施例8) 下記組成物を用いる以外はインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてイ

スルホン基付加型カーボンブラック (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク組成物社製)	14.0wt%
1, 4-ブタンジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
具体例(II-2)の活性剤	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0105】(実施例9) 下記組成物を用いる以外はインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてイ

カルボキシル基付加型カーボンブラック (オリエント化学工業社製)	10.0wt%
1, 5-ペンタンジオール	15.0wt%
グリセロール	15.0wt%
N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	2.0wt%
具体例(II-3)の活性剤	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0106】(実施例10) 下記組成物を用いる以外はインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にして

マイクロカプセル包含型カーボンブラック (大日本インキ化学工業社製)	11.0wt%
1, 6-ヘキサジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
2-ピロリドン	3.0wt%
具体例(II-4)の活性剤	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0107】(実施例11) 下記組成物を用いる以外はインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にし

高分子分散剤分散型カーボンブラック (大日精化工業社製)	8.0wt%
2-メチル-2, 4-ペンタンジオール	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(III)の活性剤 (R=C6, k=5)	2.0wt%

2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0108】(実施例12) 下記組成物を用いる以外は インク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にし

界面活性剤分散型カーボンブラック (富士色素社製)	8.0wt%
1, 2, 6-ヘキサントリオール	30.0wt%
グリセロール	10.0wt%
N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0wt%
具体例(IV)の活性剤(R=C6, n=5)	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0109】(実施例13) 下記組成物を用いる以外は インク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にし

カルボキシル基付加型自己分散型カーボンブラック分散液 (大成化工社製)	10.0wt%
トリメチロールプロパン	20.0wt%
グリセロール	20.0wt%
2-ピロリドン	4.0wt%
具体例(V)の活性剤(R=6, n=2, M=3)	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0110】(実施例14) 下記組成物を用いる以外は インク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にして

高分子分散剤分散型カーボンブラック (御国色素社製)	8.0wt%
トリメチロールエタン	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
具体例(VI)の活性剤(p+q=15, p+q=0の混合)	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0111】(実施例15) 下記組成物を用いる以外は シアンインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にして

シアン分散液1	6.0wt%
尿素	22.5wt%
グリセロール	7.5wt%
N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	5.0wt%
ECTD-3NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0112】(実施例16) 下記組成物を用いる以外は マゼンタインク組成物を調製した。

実施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にして

マゼンタ分散液1	6.0wt%
3-ジメチルイミダゾリジノン	15.0wt%
グリセロール	15.0wt%
2-ピロリドン	5.0wt%
ECTD-6NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	
	2.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0113】(実施例17) 下記組成物を用いる以外は、イエローインク組成物を調製した。
実施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にし

イエロー分散液1	6.0wt%
マルチトース	25.0wt%
グリセロール	15.0wt%
N-メチル-2-ピロリドン	5.0wt%
ディスパノールTOC (日本油脂製ノニオン系界面活性剤)	2.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0114】(比較例1) 下記処方のインク組成物を作液にて調整した。その後、平均孔径0.8μmのメンブレンフィルターで濾過を行いインク組成物を得た。
成し、pHが9になるように水酸化リチウム10%水溶

カルボキシル基付加型カーボンブラック (キャボット・スペシャルティ・ケミカルズ・インク社製)	5.0wt%
エチレングリコール	15.0wt%
グリセロール	5.0wt%
2-ピロリドン	2.0wt%
ECTD-3NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	
	1.0wt%
2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0115】(比較例2) 下記組成物を用いる以外は比較例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

高分子分散剤分散型カーボンブラック (大日精化工業社製)	5.0wt%
ジエチレングリコール	15.0wt%
グリセロール	5.0wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
ECTD-6NEX (日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤)	
	1.0wt%
2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール	2.0wt%
プロキセルLV (防腐剤)	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0116】(比較例3) 下記組成物を用いる以外は比較例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてインク組成物を調製した。

界面活性剤分散型カーボンブラック (富士色素社製)	5.0wt%
トリエチレングリコール	15.0wt%
グリセロール	5.0wt%

N-ヒドロキシエチル-2-ピロリドン	2.0wt%
ディスパノールTOC（日本油脂社製ノニオン系界面活性剤）	1.0wt%
2-エチル-1,3-ヘキサジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV（防腐剤）	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0117】（比較例4）下記組成物を用いる以外は実 インク組成物を調製した。

施例1と同様にし、pHを水酸化ナトリウムで9にして

高分子分散剤分散型カーボンブラック（御園色素社製）	5.0wt%
エチレングリコール	15.0wt%
グリセロール	5.0wt%
2-ピロリドン	2.0wt%
ECTD-6NEX（日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤）	1.0wt%
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール	2.0wt%
プロキセルLV（防腐剤）	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0118】（比較例5）下記組成物を用いる以外は実 インク組成物を調製した。

施例1と同様にし、pHを水酸化リチウムで9にしてイ

自己分散型カーボンブラック分散液（大成化工社製）	5.0wt%
ジエチレングリコール	15.0wt%
グリセロール	5.0wt%
N-メチル-2-ピロリドン	2.0wt%
ECTD-6NEX（日光ケミカルズ製アニオン系界面活性剤）	1.0wt%
2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタジオール	2.0wt%
エマルジョン	3.0wt%
プロキセルLV（防腐剤）	0.2wt%
イオン交換水	残量

【0119】実施例1～14の黒インク組成物と実施例15～17のシアン、マゼンタ、イエローインク組成物及び比較例1～5のインク組成物の粘度を次の表1に示す。

【表1】

	粘度（25℃）
実施例1	8.24cps
実施例2	10.13cps
実施例3	9.53cps
実施例4	8.11cps
実施例5	8.87cps
実施例6	8.10cps
実施例7	9.61cps
実施例8	9.66cps
実施例9	8.37cps
実施例10	8.05cps
実施例11	11.56cps
実施例12	9.34cps
実施例13	9.11cps
実施例14	8.68cps
実施例15	8.39cps
実施例16	9.01cps
実施例17	9.25cps
比較例1	2.84cps
比較例2	2.65cps
比較例3	3.05cps
比較例4	3.54cps
比較例5	4.31cps

【0120】次に上記実施例1～17及び比較例1～5について下記の試験を行った。その結果を表2に示す。

【0121】1) 画像の鮮明性

(1) インク組成物ジェットプリンターEM-900

(セイコーエプソン社製)にて、ヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、下記の各紙に印刷を行った。印刷パターンは、イエロー、マゼンタ、シアンの各カラーインク組成物は100% dutyで印字し、本発明の黒インク組成物を充填したブラックインク組成物は文字を同時に印刷した。印字条件は、Mjが35pl、Vjが20m/sec、周波数が1kHz、記録密度は360dpi、ワンパス印字とした。

【0122】(2) キヤノン社製バブルジェット方式のインク組成物ジェットプリンターBJC430とHP社製バブルジェット方式のインク組成物ジェットプリンターhp diskjet 815のBKカートリッジにインク組成物をつめ、印字条件、Mjが35pl、Vjが20m/sec、周波数が1kHz、記録密度は360dpi、ワンパス印字でべた及び文字を印字した。

【0123】(3) リコー社製インク組成物ジェットプリンターIPSIO Jet 300のヘッドの駆動電圧、周波数、パルス幅を変え、①②と条件にしてワンパス印字でべた及び文字を印字した。

【0124】印字乾燥後、2色重ね部境界のしみ、画像しみ、色調、画像濃度を目視及び反射型カラー分光測色濃度計(X-Rite社製)により総合的に調べ、評価基準にしたがって判定した。用いた印刷試験用紙を以下に示す

- ①マイペーパー(NBSリコー社製)
- ②紙源S・再生紙(NBSリコー社製)
- ③PB紙(キヤノン社製)
- ④マルチエース(富士ゼロックスオフィスサプライ社製)
- ⑤やまゆり紙(本州製紙社製・再生紙)

⑥LH紙(富士ゼロックスオフィスサプライ社製)

⑦Xerox 4024紙(富士ゼロックスオフィスサプライ社製)

⑧Neenah Bond紙(キンバリークラーク社製)

【0125】(判定基準)

◎: 全紙染みの発生なく鮮明な印刷である。

○: 一部の用紙(再生紙)にひげ状の染みの発生がある。

△: 全紙にひげ状の染みの発生がある。

×: 文字の輪郭がはっきりしないほど染みが発生している。

【0126】2) 画像の乾燥性

印字後の画像に一定条件で濾紙を押しつけインク組成物が濾紙に転写しなくなるまでの時間を測定した。いずれの紙でも10秒以内に乾燥した場合に○と判定した。

【0127】3) 保存安定性

各インク組成物をポリエチレン容器に入れ、-20℃、5℃、20℃、70℃でそれぞれの条件下で3カ月保存し、保存後の表面張力、粘度、及び沈殿物析出の有無を調べた。どの条件で保存しても、物性等の変化がないものを○とした。

【0128】4) 印字休止時の信頼性

リコー社製プリンターIPSIO Jet 300のヘッドを用いてプリンター動作中にキャップ、クリーニング等が行われないでどれだけ印字休止しても復帰できるかを調べ、どれだけの時間(秒)で噴射方向がずれるか、あるいは吐出液滴の重量が変化するかでその信頼性を評価した。結果を表2に示す。

【0129】

【表2】

	フェザリング	カラーブリード	画像濃度	裏抜け	乾燥性	保存性	信頼性
実施例1	◎	◎	1.51	0.02	1sec>	○	600sec<
実施例2	◎	◎	1.45	0.05	1sec>	○	600sec<
実施例3	◎	◎	1.49	0.04	1sec>	○	600sec<
実施例4	◎	◎	1.40	0.02	1sec>	○	600sec<
実施例5	◎	◎	1.42	0.07	1sec>	○	600sec<
実施例6	◎	◎	1.51	0.02	1sec>	○	600sec<
実施例7	◎	◎	1.46	0.05	1sec>	○	600sec<
実施例8	◎	◎	1.48	0.04	1sec>	○	600sec<
実施例9	◎	◎	1.45	0.04	1sec>	○	600sec<
実施例10	◎	◎	1.39	0.05	1sec>	○	600sec<
実施例11	◎	◎	1.42	0.04	1sec>	○	600sec<
実施例12	◎	◎	1.50	0.03	1sec>	○	600sec<
実施例13	◎	◎	1.53	0.02	1sec>	○	600sec<
実施例14	◎	◎	1.48	0.05	1sec>	○	600sec<
実施例15	◎	◎	1.38	0.04	1sec>	○	600sec<
実施例16	◎	◎	1.41	0.06	1sec>	○	600sec<
実施例17	◎	◎	1.50	0.04	1sec>	○	600sec<
比較例1	○	○	1.21	0.25	1sec>	○	600sec<
比較例2	○	△	1.22	0.29	1sec>	○	600sec<
比較例3	○	○	1.24	0.24	1sec>	○	600sec<
比較例4	△	△	1.22	0.26	1sec>	○	600sec<
比較例5	○	○	1.18	0.30	1sec>	○	600sec<

乾性と定着性に優れた反面、フェザリングや印字濃度の低下、カラーブリード等の画像品質に問題があった。本発明による顔料濃度が6wt%以上、8.0cps以上の高粘度のインク組成物では、Mj〔インク組成物液滴1個の体積pl（ピコリットル）〕が14～35pl、Vj〔インク組成物液滴の速さm/sec〕が6～20m/sec、周波数が1KHz以上、解像度が300dpi以上、ワンパス印字条件において、普通紙にレーザープリンター並の高品位画質を可能とすることが出来た。すなわち、フェザリングとカラーブリードがレーザー並で、画像濃度：1.4～1.5（従来1.1～1.2）である。更に、紙面上で顔料が凝集するため従来に比べて裏抜けが格段に少なくなり、両面印字が可能となった（裏抜け濃度：0.02～0.04／従来0.2～0.3）。

【0131】（2）炭素数8以上のポリオールと（1）

～（VI）の界面活性剤の相互作用により、インク組成物の表面張力が40dyn/cm以下となり、顔料濃度が6wt%以上、8.0cps以上の高粘度であっても、ほとんどの被記録材に対して速やかな定着し、耐マーカ一性も十分である。また、ヘッド部材への濡れがよくなり、インク組成物気泡排出性の向上、周波数応答性の向上、吐出安定性が格段に向上した。

【0132】（3）本発明のインク組成物は、高顔料濃度で高粘度インク組成物であるが、選定された湿潤剤の効果により従来の高顔料・高粘度インク組成物に比べノズルの目詰まりが無く、安定した印字が可能となった。

【0133】（4）本発明のインク組成物は、高顔料濃度で高粘度インク組成物であるが、選定された湿潤剤の効果により従来の高顔料・高粘度インク組成物に比べ保存安定性が格段に向上した。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2C056 EA04 EA05 FC01
 2H086 BA52 BA55 BA59 BA60 BA61
 BA62
 4J039 AD01 AD02 AD05 AD08 AD09
 AD10 AD11 AD14 BA04 BC09
 BC10 BC11 BC14 BC15 BC20
 BC36 BC50 BC54 BE01 BE22
 CA06 EA38 EA41 EA42 EA43
 EA46 EA47 GA24